

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-061616
(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

G02B 5/20
G02F 1/1335
G03F 7/032
G03F 7/075

(21)Application number : 07-213379
(22)Date of filing : 22.08.1995

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD
(72)Inventor : KIMURA YOICHI
TACHIKI SHIGEO
KOBAYASHI YUJI
SASAKI SHIYOUICHI
AKAHORI SATOHIKO
YAMAZAKI KOJI
SATO TSUTOMU

(54) PRODUCTION OF COLOR FILTER AND COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing color filters having excellent optical characteristics by decreasing the development residues of unexposed parts while maintaining a high adhesion property and photosensitivity.

SOLUTION: The content of the silane coupling agents of the photosensitive liquids of the second and subsequent colors is made lower than the content in the photosensitive liquid of the first color in the method for producing the color filters by repetitively executing a stage for applying a photosensitive liquid contg. photosensitive color image forming materials prepd. by contg. (a) a resin having an acid value of 20 to 300 and a weight average mol.wt. of 1500 to 200000, (b) pigments, (c) a monomer having ≥ 1 pieces of photopolymerizable unsatd. bonds within the molecule, (d) a photopolymn. initiator and (3) the silane coupling agent on a substrate and forming colored images by exposure and development on the substrate after drying with colored images of different three to four colors.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-61616

(43)公開日 平成9年(1997)3月7日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/20	1 0 1		G 0 2 B 5/20	1 0 1
G 0 2 F 1/1335	5 0 5		G 0 2 F 1/1335	5 0 5
G 0 3 F 7/032			G 0 3 F 7/032	
7/075	5 0 1		7/075	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平7-213379	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成7年(1995)8月22日	(72)発明者	木村 陽一 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
		(72)発明者	立木 繁雄 千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内
		(72)発明者	小林 雄二 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 カラーフィルターの製造法及びカラーフィルター

(57)【要約】

【課題】 高い密着性及び感光性を維持しつつ、未露光部の現像残渣を低減し、優れた光学特性を有するカラーフィルターの製造法を提供すること。

【解決手段】 (a) 酸価が20~300で、重量平均分子量が1500~200000の樹脂、(b) 顔料、(c) 光重合性不飽和結合を分子内に1個以上含有するモノマー、(d) 光開始剤及び(e) シランカップリング剤を含有してなる感光性の着色画像形成材料を含む感光液を基板上に塗布し、乾燥後、露光及び現像により着色画像を形成する工程を、異なる3~4色の着色画像について繰り返すことによりカラーフィルターを製造する方法において、2色目以降の感光液のシランカップリング剤の含有量を1色目の感光液における含有量に比べて少なくすることを特徴とするカラーフィルターの製造法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 酸価が20～300で、重量平均分子量が1500～200000の樹脂、(b) 顔料、(c) 光重合性不飽和結合を分子内に1個以上含有するモノマー、(d) 光開始剤及び(e) シランカップリング剤を含有してなる感光性の着色画像形成材料を含む感光液を基板上に塗布し、乾燥後、露光及び現像により着色画像を形成する工程を、異なる3～4色の着色画像について繰り返す行うことによってカラーフィルターを製造する方法において、2色目以降の感光液のシランカップリング剤の含有量を1色目の感光液における含有量に比べて少なくすることを特徴とするカラーフィルターの製造法。

【請求項2】 シランカップリング剤の含有量を1色目>2色目≧3色目≧4色目と順次減少させた感光液を用いる請求項1記載のカラーフィルターの製造法。

【請求項3】 2色目の感光液のシランカップリング剤含有量を、1色目の含有量の0～90重量%とし、3色目以降の感光液のシランカップリング剤含有量を各前段階の感光液の含有量の0～100重量%とする請求項1記載のカラーフィルターの製造法。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の製造法によって製造されたカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラーフィルターの製造法及びカラーフィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示デバイス、センサー及び色分解デバイスなどにカラーフィルターが多用されている。このカラーフィルターの製造法としては、従来は、染色可能な樹脂、例えば天然のゼラチンやカゼインをパターンニングし、そこに主に染料を用いて染色し、画素を得るという方法が採られていた。しかし、この方法で得た画素は、材料からの制約で耐熱性及び耐光性が低いという問題があった。そこで、最近、耐熱性及び耐光性を改良する目的で顔料を分散した感光材料を用いる方法が注目され、多くの検討が行われるようになった。この方法によれば製法も簡略化され、得られたカラーフィルターも安定で、寿命の長いものになることが知られている。しかし一方、基板上に画素を形成する際に、顔料を含んだ感光性の膜の基板への密着性が低いために、現像時に画素が剥離するという問題があった。そこで、従来からシランカップリング剤を組成物に添加して密着性の向上を図ってきたが、シランカップリング剤を用いた場合、基板の未露光部に現像残渣が残るという問題点が新たに発生する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、顔料を分散した感光材料の問題点である基板への密着性を向上し、

その着色画像形成材料の持つ良好な感光性を維持しつつ、未露光部の現像残渣を低減し、優れた光学特性を有するカラーフィルターの製造法及びカラーフィルターを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、シランカップリング剤を含有する特定組成の感光性着色画像形成材料を含む感光液を用い、異なる色毎に着色画像を形成し、その際2色目以降の感光液のシランカップリング剤含有量を、1色目の感光液の含有量に比べて少なくすることにより基板への感光性着色画像形成材料の密着性を高いレベルに維持しつつ、未露光部の現像残渣を低減できることを見出し、本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は、(a) 酸価が20～300、重量平均分子量が1500～200000の樹脂、(b) 顔料、(c) 光重合性不飽和結合を分子内に1個以上含有するモノマー、(d) 光開始剤及び(e) シランカップリング剤を含有してなる感光性の着色画像形成材料を含む感光液を基板上に塗布し、乾燥後、露光及び現像により着色画像を形成する工程を、異なる3～4色の着色画像について繰り返す行うことによってカラーフィルターを製造する方法において、2色目以降の感光液のシランカップリング剤の含有量を1色目の感光液における含有量に比べて少なくすることを特徴とするカラーフィルターの製造法及びこの製造法によって得られたカラーフィルターに関する。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明に用いる感光性の着色画像形成材料において、(a) 成分である酸価が20～300、重量平均分子量が1500～200000の樹脂は、酸価及び分子量がこの範囲に入るものであれば特に制限はないが、例えば、(メタ)アクリル酸(アクリル酸及びメタクリル酸を意味する。以下同様)、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル等のカルボキシル基含有重合性モノマーとメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、スチレン誘導体等の重合性モノマーとの共重合体が代表的なものとして挙げられる。前記マレイン酸モノアルキルエステルとしては、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ*n*-プロピル、マレイン酸モノイソプロピル、マレイン酸モノ*n*-ブチル、マレイン酸モノ*n*-ヘキシル、マレイン酸モノ*n*-オクチル、マレイン酸モノ2-エチルヘキシル、マレイン酸モノ*n*-ノニル、マレイン酸モノ*n*-ドデシル等が挙げられる。前記スチレン誘導体としては、 α -メチルスチレン、*m*-

又はp-メトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、2-メトキシ-4-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシ-4-メチルスチレン等が挙げられる。

【0007】また、(a)成分の樹脂は、光重合性不飽和結合を有するものであってもよい。かかる樹脂の代表的なものとしては、高酸価のカルボキシル基含有樹脂にグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルグリシジルアクリレート、クロトニルグリシジルエーテル、イタコン酸モノアルキルグリシジルエーテル等のオキシラン環とエチレン性不飽和結合をそれぞれ1個有する化合物やアリルアルコール、2-ブテン-4-オール、フルフリルアルコール、オレイルアルコール、シナミルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド等の不飽和アルコールを反応させた樹脂、水酸基を有するカルボキシル基含有樹脂に遊離イソシアネート基含有不飽和化合物を反応させた樹脂、エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との付加反応物に多塩基酸無水物を反応させた樹脂、共役ジエン重合体や共役ジエン共重合体と不飽和ジカルボン酸無水物との付加反応物に水酸基含有重合性モノマーを反応させた樹脂などが挙げられる。これらの樹脂の不飽和当量は、600~3000の範囲とすることが好ましく、800~2000の範囲とすることがより好ましい。不飽和当量が600未満では、顔料の分散時に一部硬化する傾向があり、3000を超えると、光感度の向上硬化が低下する傾向がある。なお、ここでいう不飽和当量とは、不飽和結合一つあたりの樹脂の分子量を意味している。

【0008】(a)成分の樹脂の酸価は20~300、好ましくは40~200、より好ましくは60~150の範囲とされる。酸価が20未満ではアルカリ現像性が低下し、また、300を超えると画像パターンの形状が不鮮明となる。また、(a)成分の樹脂の重量平均分子量は1500~200000、好ましくは5000~100000、より好ましくは10000~50000の範囲とされる。重量平均分子量が1500未満では顔料の分散安定性が乏しくなり、また、200000を超えると感光液にしたときに粘度が高くなり、スピンコートする際の塗布性が低下する。なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値である。

【0009】(a)成分の樹脂の使用量は、(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の総量に対して10~85重量%とすることが好ましく、20~60重量%とすることがより好ましく、25~50重量%とすることが特に好ましい。この使用量が10重量%未満であると、顔料の分散安定性が低下する傾向があり、85重量%を超えると、感光液にしたときの粘度が高くな

り、スピンコートする際の塗布性が低下する傾向がある。

【0010】次に、(b)成分の顔料について説明する。顔料には無機顔料と有機顔料があり、いずれも使用することができるが、色調の豊富さ等から黒色のカーボンブラック（無機顔料）と有機顔料が好ましい。有機顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、インジゴ系、アントラキノン系、ペリレン系、キナクリドン系、メチン・アゾメチン系、イソインドリノン系等が挙げられる。本発明のカラーフィルターを製造する場合には、赤、緑、青及び黒色等の着色画像に適した各顔料系が用いられる。

【0011】赤色の着色画像には、単一の赤色顔料系を用いてもよいし、黄色顔料系を赤色顔料系に混合して調色を行ってもよい。赤色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名でピグメントレッド9、123、155、168、177、180、217、220、224などが挙げられる。また、黄色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名でピグメントイエロー20、24、83、93、109、110、117、125、139、147、154などが挙げられる。これらの赤色及び黄色顔料は、それぞれ2種以上混合して用いることもできる。また、赤色顔料系と黄色顔料系を混合して用いる場合には、赤色顔料系と黄色顔料系の総量100重量部に対して黄色顔料系を50重量部以下で用いることが好ましい。

【0012】緑色の着色画像には、単一の緑色顔料系を用いてもよいし、黄色顔料系を緑色顔料系に混合して調色を行ってもよい。緑色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名でピグメントグリーン7、36、37等が挙げられる。これらの緑色及び黄色顔料は、それぞれ2種以上混合して用いることもできる。また、緑色顔料系と黄色顔料系を混合して用いる場合には、緑色顔料系と黄色顔料系の総量100重量部に対して黄色顔料系を50重量部以下で用いることが好ましい。

【0013】青色の着色画像には、単一の青色顔料系を用いてもよいし、紫色顔料系を青色顔料系に混合して調色を行ってもよい。青色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名でピグメントブルー15、15:3、15:4、15:6、22、60等が挙げられる。また、紫色顔料系としては、例えば、カラーインデックス名でピグメントバイオレット19、23、29、37、50等が挙げられる。これらの青色及び紫色顔料は、それぞれ2種以上混合して用いることもできる。また、青色顔料系と紫色顔料系を混合して用いる場合には、青色顔料系と紫色顔料系の総量100重量部に対して紫色顔料系を50重量部以下で用いることが好ましい。黒色の着色画像には、例えば、カーボンブラック、黒鉛、チタニウムカーボン、黒色酸化鉄、二酸化マンガン等の黒色顔料が用いられる。

【0014】本発明における(b)成分の顔料の使用量は、(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の総量に対して5～50重量%とすることが好ましく、10～40重量%とすることがより好ましく、15～30重量%とすることが特に好ましい。この使用量が5重量%未満では画像の色濃度が低くなる傾向があり、また、50重量%を超えると光感度が低下する傾向がある。

【0015】本発明に用いる(c)成分の光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有するモノマーとしては、例えば、EO変性ビスフェノールAジアクリレート(EOはエチレンオキシドを意味する。以下同様)、ECH変性ビスフェノールAジアクリレート(ECHはエピクロロヒドリンを意味する。以下同様)、ビスフェノールAジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、EO変性リン酸ジアクリレート、ECH変性フタル酸ジアクリレート、ポリエチレングリコール400ジアクリレート、ポフロピレングリコール400ジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ECH変性1,6-ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート(POはプロピレンオキシドを意味する。以下同様)、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリストリールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどが挙げられる。これらのモノマーは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0016】本発明における(c)成分のモノマーの使用量は、(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の総量に対して2～50重量%とすることが好ましく、5～40重量%とすることがより好ましく、10～30重量%とすることが特に好ましい。モノマーの使用量が2重量%未満であると、光感度が低くなる傾向があり、50重量%を超えると、顔料の分散安定性が低下する傾向がある。

【0017】本発明に用いる(d)成分の光開始剤としては、特に制限はなく、例えば、ベンゾフェノン、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、ベンジル、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンズイン、ベンズインメチルエーテル、ベンズインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン、2-クロ

ロチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパン、 α -ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2,3-ジクロロアントラキノン、3-クロル-2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントラキノン、1,2-ベンゾアントラキノン、1,4-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体などが挙げられる。これらの光開始剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0018】本発明における(d)成分の光開始剤の使用量は、(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の総量に対して0.01～20重量%とすることが好ましく、2～15重量%とすることがより好ましく、5～10重量%とすることが特に好ましい。この使用量が0.01重量%未満であると、光感度が低くなる傾向があり、また、20重量%を超えると、密着性が低下する傾向がある。

【0019】本発明に用いる(e)成分のシランカップリング剤としては、特に制限はなく、例えば、N- β -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0020】本発明における着色画像形成材料の(e)成分の使用量は、1色目に用いる場合、(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の総量に対して0.2～20重量%とすることが好ましく、0.5～15重量%とすることがより好ましく、1.0～10重量%とすることが特に好ましい。この使用量が0.2重量%未満であると、密着性向上の効果が不充分となる傾向があり、また、20重量%を超えると、着色画像形成の際に未露光部の膜が剥離せず、良好な画像パターンが得られなくなる傾向がある。

【0021】本発明のカラーフィルターの製造法においては、2色目以降に用いる着色画像形成材料の(e)成分の使用量を1色目に用いる着色画像形成材料の(e)成分の使用量より少なくすることが特徴である。具体的

には、2色目の着色画像形成材料の(e)成分の使用量を1色目に用いる着色画像形成材料の(e)成分の使用量の0~90%とすることが好ましく、0~50%とすることがより好ましく、0~20%とすることが特に好ましい。この使用量が90%を超えると、基板の未露光部の現像残渣が多くなる。3色目に用いる着色画像形成材料の(e)成分の使用量は、2色目に用いる着色画像形成材料の(e)成分の使用量の0~100%とすることが好ましく、0~50%とすることがより好ましく、0~20%とすることが特に好ましい。この使用量が100%を超えると、基板の未露光部の現像残渣が多くなる。また、4色目に用いる着色画像形成材料の(e)成分の使用量は、3色目の着色画像形成材料の(e)成分の使用量の0~100%とすることが好ましく、0~50%とすることがより好ましく、0~20%とすることが特に好ましい。この使用量が100%を超えると、基板の未露光部の現像残渣が多くなる。

【0022】本発明のカラーフィルターの製造法においては、着色画像を形成する工程を異なる3~4色の着色画像について繰り返す。本発明において、異なる3~4色の着色画像とは、先にクロム蒸着などにより形成したブラックマトリックス上に赤、緑、青の着色画像を形成する場合には、赤、緑、青の3色を示し、黒色の画像形成材料を用いてブラックマトリックスを形成した後、赤、緑、青の着色画像を形成する場合、あるいは赤、緑、青の着色画像を形成した後、これらの着色画像の隙間に黒色の画像形成材料を用いてブラックマトリックスを形成する場合には、赤、緑、青、黒の4色を示す。

【0023】本発明に用いる着色画像形成材料には、必須成分である(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分以外に、暗反応を抑制するためのハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、トープチルカテコール等の熱重合禁止剤、膜の平滑性を向上させるためのフッ素系、シリコン系、炭化水素系等の界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの各種添加剤を必要に応じて適宜使用することができる。

【0024】本発明における着色画像形成材料は、適当な有機溶剤を加えて感光液とし、これを基板に直接塗布するか、あるいは一旦支持体に塗布した後、基板にラミネートするなどして基板上に膜として形成される。その後、露光及び現像を行い、目的の画像パターンを得ることができる。

【0025】次に、本発明に用いる着色画像形成材料を感光液とする方法について説明する。まず、(b)成分の顔料を分散させる必要がある。この方法としては、通常、(a)成分の樹脂及び顔料を有機溶剤と混合し、この混合物を超音波分散機、三本ロール、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ホモジナイザー、ニーダー等の分散・混練装置を用いて混練する方法がある。このとき

用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、例えば、ケトン系、セロソルブ系、アルコール系、芳香族系などが挙げられる。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル等の有機溶剤が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0026】顔料分散時に、ポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリスルホン酸型高分子活性剤等のアニオン系顔料分散剤、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系顔料分散剤などの顔料分散剤、アントラキノン系、ペリレン系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機色素にカルボキシル基、スルホン酸塩基、カルボン酸アミド基、水酸基等の置換基を導入した有機色素の誘導体などを加えると、顔料の分散性や分散安定性が向上し、好ましい。これら顔料分散剤や有機色素の誘導体は、顔料100重量部に対して50重量部以下で用いることが好ましい。

【0027】また、(c)、(d)及び(e)成分は、顔料分散時に加えても、顔料分散後にえてもよい。

(a)成分の樹脂は、全量を分散時に顔料と共に用いてもよく、また、樹脂の一部を分散後に加えてもよい。ただし、分散時に樹脂は顔料100重量部に対して少なくとも20重量部用いることが好ましい。20重量部未満では顔料の分散安定性が低下する傾向がある。同様に有機溶剤も顔料の分散時に全量用いてもよく、また有機溶剤の一部を分散後に加えてもよい。ただし、有機溶剤は、分散時の顔料及び樹脂の全量100重量部に対して、分散時に少なくとも100重量部用いることが好ましい。100重量部未満では分散時の粘度が高すぎて、特にボールミル、サンドミル、ビーズミルなどで分散する場合には分散が困難になる可能性がある。また、有機溶剤は、感光液中の(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分を含む全固形分が5~40重量%の範囲に

なるように用いられることが好ましい。

【0028】このような感光液を基板に塗布する方法としては、例えば、ロールコーター塗布、スピンコーター塗布、スプレー塗布、ホエーラー塗布、ディップコーター塗布、カーテンフローコーター塗布、ワイヤーバーコーター塗布、グラビアコーター塗布、エアナイフコーター塗布などがある。この際に用いる基板としては、用途により選択されるが、例えば、白板ガラス、青板ガラス、シリカコート青板ガラス等の透明ガラス基板、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂製シート、フィルム又は基板、アルミニウム板、銅板、ニッケル板、ステンレス板等の金属基板、その他セラミック基板、光電変換素子を有する半導体基板などが挙げられる。塗布後、通常、50～130℃の温度で1～30分間乾燥して膜を得ることができる。このようにして基板表面に形成した本発明の着色画像形成材料を含む膜の厚みは、用途によって適宜定まるが、通常、0.1～300μmの範囲で使用される。また、カラーフィルターに用いる場合には、通常、0.2～5μmの範囲で使用される。

【0029】次に、画像パターンを形成する方法について説明する。上記方法で得られた基板の膜に活性光線を画像状に照射し、露光部の膜を硬化させる。また、その膜の表面にポリビニルアルコール等の酸素遮断膜を0.5～30μmの厚みで形成し、その上から露光してもよい。活性光線の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、超高压水銀灯、高压水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、可視光レーザーなどが好適である。これらの光源を用いてフォトマスクを介したパターン露光や走査による直接描写などにより画像状に活性光線が照射される。続いて現像工程を行う。すなわち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等の無機アルカリ、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、トリエチルアミン、n-ブチルアミン等の有機塩基、又は塩を含む水溶液を吹き付けるか、水溶液に浸漬するなどして未露光部を除去し、画像に対応した硬化膜の着色画像パターンを得ることができる。現像後、さらに、着色画像パターンを高圧水銀灯などを用いて0.5～5J/cm²の光量を後露光するか、あるいは60～200℃の温度で1～60分間、後加熱すると、画像パターンはより強固になり好ましい。

【0030】液晶表示素子に用いるカラーフィルターの作成を例示すると、ガラス基板上に本発明における着色画像形成材料を用いて、前記した方法を繰り返して行うことにより、赤、緑、青等の着色画素を形成した後、この着色画素間の隙間に黒色の着色画像をブラックマトリックスとして形成する方法や、先にクロム蒸着や黒色の着色画像等によりブラックマトリックスを形成後、上記

と同様に赤、緑、青等の着色画素を形成してカラーフィルターを作成する方法などがある。

【0031】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

樹脂の合成例

メチルメタクリレート42g、ブチルアクリレート33g、アクリル酸25g及びアゾビスイソブチロニトリル2gからなる混合液を、窒素ガス雰囲気下で110℃に保温したプロピレングリコールモノメチルエーテル90g中に2時間かけて滴下した。滴下後、攪拌しながら3時間保温し、その後、アゾビスジメチルバレロニトリル1g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル12gからなる混合液を20分間かけて滴下し、さらに攪拌しながら4時間保温して高酸価アクリル樹脂（酸価193）溶液を得た。次に、この溶液にグリシジルメタクリレート24g、ハイドロキノン0.1g及びテトラエチルアンモニウムブロマイド0.8gを加えて空気を吹き込みながら105℃で6時間反応させて、光重合性不飽和基を有する樹脂溶液を得た。この樹脂の酸価は88、重量平均分子量は45000であった。樹脂溶液の固形分は55重量%であった。

【0032】感光液の作製例1

(a)成分として、前記の合成例1で得られた樹脂溶液73g（固形分40g）、(b)成分として、ピグメントレッド177〔カラーインデックス名（以下C.I.と略す。）〕25g及びピグメントイエロー139（C.I.）5gをプロピレングリコールモノメチルエーテル167gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液200gに、上記の樹脂溶液24g（固形分13g）、(c)成分としてトリメチロールプロパントリアクリレート27g、(d)成分としてベンゾフェノン6g及びN,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン2g、(e)成分としてα-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコン（株）製、商品名KBM-503）3g並びにプロピレングリコールモノメチルエーテル280gを加えて混合し、感光液を得た。

【0033】感光液の作製例2

(e)成分として用いたα-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの使用量を1.5gとした以外は、上記の感光液の作製例1と全く同様に操作し、感光液を得た。

【0034】感光液の作製例3

(e)成分であるα-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを省いた以外は、上記の感光液の作製例1と全く同様に操作し、感光液を得た。

【0035】感光液の作製例4

(a)成分として、前記の合成例1で得られた樹脂溶液110g（固形分60g）、(b)成分として、ピグメ

ントグリーン36 (C.I.) 22 g及びピグメントイエロー83 (C.I.) 8 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル200 gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液220 gに(c)成分としてペンタエリスリトールテトラアクリレート35 g、

(d)成分としてベンゾフェノン6 g及びN, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン3 g、

(e)成分として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン(株)製、商品名KBM-503)3 g並びにプロピレングリコールモノメチルエーテル125 gを加えて混合し、感光液を得た。

【0036】感光液の作製例5

(e)成分として用いた γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの使用量を1.5 gとした以外は、上記の感光液の作製例4と全く同様に操作し、感光液を得た。

【0037】感光液の作製例6

(e)成分である γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを省いた以外は、上記の感光液の作製例4と全く同様に操作し、感光液を得た。

【0038】感光液の作製例7

(a)成分として、前記の合成例1で得られた樹脂溶液36 g(固形分20 g)、(b)成分として、ピグメントブルー15:6 (C.I.) 24 g及びピグメントバイオレット23 (C.I.) 1 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル200 gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液140 gに上記の樹脂溶液70 g(固形分38.5 g)、(c)成分として1, 4-ブタンジオールジアクリレート35 g、(d)成分としてベンゾフェノン6 g及びN, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン2 g、(e)成分として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン(株)製、商品名KBM-503)5 g並びにプロピレングリコールモノメチルエーテル230 gを加えて混合し、本発明の感光液を得た。

【0039】感光液の作製例8

(e)成分として用いた γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの使用量を1.5 gとした以外は、上記の感光液の作製例7と全く同様に操作し、本発明の感光液を得た。

【0040】感光液の作製例9

(e)成分である γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを省いた以外は、上記の感光液の作製例7と全く同様に操作し、本発明の感光液を得た。

【0041】感光液の作製例10

(a)成分として、前記の合成例1で得られた樹脂溶液

70 g(固形分38 g)、(b)成分として、ピグメントブラック7 (C.I.) 46 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル144 gに加え、これをビーズミルを用いて2時間分散した。この分散液200 gに、(c)成分としてトリメチロールプロパントリアクリレート27 g、(d)成分としてベンゾフェノン6 g及びN, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン2 g、(e)成分として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越シリコン(株)製、商品名KBM-503)3 g並びにプロピレングリコールモノメチルエーテル280 gを加えて混合し、本発明の感光液を得た。

【0042】実施例1

クロム蒸着によりブラックマトリックスを形成したガラス基板(コーニング社製、商品名7059)上にスピコート法により感光液の作製例1で作製した感光液を塗布し、80℃で5分間の乾燥を行い、膜厚2.0 μ mの膜を形成した。得られた膜にネガマスクを通して超高圧水銀灯により、画像状に150 mJ/cm²の露光を行い、次いで、トリエタノールアミンを6重量%含む水溶液により現像を行い、赤色の画像パターンを形成し、150℃で10分間の後加熱を行った。次いで、その基板上に、感光液の作製例6で作製した感光液を用いて、上記の赤色画像パターンを形成したのと同様な方法及び条件で、赤色画像パターンの隣に緑色の画像パターンを形成した。その後、150℃で10分間の後加熱を行った。さらに、その基板上に、感光液の作製例9で作製した感光液を用いて、上記の赤色画像パターンを形成したのと同様な方法及び条件で、緑色画像パターンの隣に青色の画像パターンを形成した。その後、150℃で10分間の後加熱を行った。以上の操作により1つの画素が30 μ m×100 μ mの赤、緑及び青色の3色からなるモザイク状に画素が並んだカラーフィルターを作製した。得られたカラーフィルターについて、評価結果を表1に示す。

【0043】実施例2～3

表1に示した感光液を用いた以外は、実施例1と同様な方法でカラーフィルター作製し、その評価結果を表1に示す。

【0044】比較例1及び2

表1に示した感光液を用いた以外は、実施例1と同様な方法でカラーフィルターを作製し、その評価結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

表 1

	感 光 液	カップリング剤量 *	現像残渣
実施例 1	1 色目 作製例 1 2 色目 作製例 6 3 色目 作製例 9	100 0 0	な し
実施例 2	1 色目 作製例 1 2 色目 作製例 5 3 色目 作製例 8	100 50 50	な し
実施例 3	1 色目 作製例 1 2 色目 作製例 5 3 色目 作製例 9	100 50 0	な し
比較例 1	1 色目 作製例 1 2 色目 作製例 4 3 色目 作製例 7	100 100 170	有 り
比較例 2	1 色目 作製例 1 2 色目 作製例 4 3 色目 作製例 9	100 100 0	有 り

* 1 色目カップリング剤使用量を 100 とする。

【0046】表 1 に示した結果から、3 色重ねてカラーフィルターを作製した結果、2 色目以降にシランカップリング剤を同量以上使用した比較例 1 及び 2 では、画素の密着性は良好であっても未露光部の現像残渣が多くなったのに対し、2 色目以降のシランカップリング剤使用量が少ない場合及びこれを使用しない場合（実施例 1、2 及び 3）には、画素の密着性は良好なままで、未露光部の現像残渣を低減できることが分かる。

【0047】実施例 4

ガラス基板（コーニング社製、商品名 7059）上にスピコート法により感光液の作製例 10 で作製した感光液を塗布し、100℃で 5 分間の乾燥を行い、膜厚 1.0 μm の膜を形成した。得られた膜にネガマスクを通して超高圧水銀灯により、画像状に 400 mJ/cm² の露光を行い、次いで、トリエタノールアミンを 6 重量% 含む水溶液により現像を行い、黒色のブラックマトリクス画像パターンを形成し、150℃で 10 分間の後加熱を行った。次いで、その基板上に、感光液の作製例 3 で作製した感光液を塗布し、80℃で 5 分間の乾燥を行い、膜厚 2.0 μm の膜を形成した。得られた膜にネガマスクを通して超高圧水銀灯により、画像状に 150 mJ/cm² の露光を行い、次いで、トリエタノールアミンを 6 重量%

含む水溶液により現像を行い、赤色の画像パターンを形成し、150℃で 10 分間の後加熱を行った。次いで、その基板上に、感光液の作製例 6 で作製した感光液を用いて、上記の赤色画像パターンを形成したのと同様な方法及び条件で、赤色画像パターンの隣に緑色の画像パターンを形成した。その後、150℃で 10 分間の後加熱を行った。さらに、その基板上に、感光液の作製例 9 で作製した感光液を用いて、上記の赤色画像パターンを形成したのと同様な方法及び条件で、緑色画像パターンの隣に青色の画像パターンを形成した。その後、150℃で 10 分間の後加熱を行った。以上の操作により 1 つの画素が 30 μm × 100 μm の赤、緑及び青色の 3 色からなるモザイク状に画素が並んだカラーフィルターを作製した。得られたカラーフィルターについて、評価結果を表 2 に示す。

【0048】実施例 5～7

表 2 に示した感光液を用いた以外は、実施例 4 と同様な方法でカラーフィルターを作製し、その評価結果を表 2 に示す。

【0049】

【表 2】

表 2

	感 光 液	カップリング剤量 *	現像残渣
実施例4	1色目 作製例10 2色目 作製例3 3色目 作製例6 4色目 作製例9	100 0 0 0	な し
実施例5	1色目 作製例10 2色目 作製例2 3色目 作製例5 4色目 作製例8	100 50 50 50	な し
実施例6	1色目 作製例10 2色目 作製例2 3色目 作製例5 4色目 作製例9	100 50 50 0	な し
実施例7	1色目 作製例10 2色目 作製例2 3色目 作製例6 4色目 作製例9	100 50 0 0	な し

* 1色目カップリング剤使用量を100とする。

【0050】比較例3～5

表3に示した感光液を用いた以外は、実施例4と同様な方法でカラーフィルターを作製し、その評価結果を表3

に示す。

【0051】

【表3】

表 3

	感 光 液	カップリング剤量 *	現像残渣
比較例3	1色目 作製例10 2色目 作製例1 3色目 作製例4 4色目 作製例7	100 100 100 170	有 り
比較例4	1色目 作製例10 2色目 作製例1 3色目 作製例5 4色目 作製例9	100 100 50 0	有 り
比較例5	1色目 作製例10 2色目 作製例1 3色目 作製例6 4色目 作製例9	100 100 0 0	有 り

* 1色目カップリング剤使用量を100とする。

【0052】表2及び表3に示した結果から、最初に黒色の感光液を用いてブラックマトリックスを作製した後、3色重ねてカラーフィルターを作製した結果、2色目以降にシランカップリング剤を同量以上使用した場合（比較例3、4及び5）、画素の密着性は良好なもの、未露光部の現像残渣が多くなるのに対し、2色目以降のシランカップリング剤使用量が少ない場合及び使用しない場合（実施例4～7）、画素の密着性は良好なまま、未露光部の現像残渣を低減できることが分かる。ま

た、本発明の実施例によって得られたカラーフィルターは、いずれも消偏性が500以上と光学特性に優れ、画像表示素子として有効なものであった。

【0053】

【発明の効果】本発明のカラーフィルターの製造法によれば、着色画像形成材料の基板への密着性の高さ及び良好な感光性を維持しつつ、未露光部の現像残渣を低減することができ、光学特性に優れ、画像表示素子として好適なカラーフィルターが得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 晶市
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
(72)発明者 赤堀 聡彦
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72)発明者 山崎 浩二
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
(72)発明者 佐藤 勉
千葉県市原市五井南海岸14番地 日立化成工業株式会社五井工場内